



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 83104197.5

Anmeldetag: 29.04.83

Int. Cl.³: **C 07 C 127/22**, C 07 C 149/34,
A 01 N 47/34, C 07 D 319/20,
C 07 C 147/06, C 07 C 143/02,
C 07 D 317/46, C 07 C 149/32,
C 07 D 319/08
// C 07 C 157/12

Priorität: 11.05.82 DE 3217620

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.11.83
Patentblatt 83/46

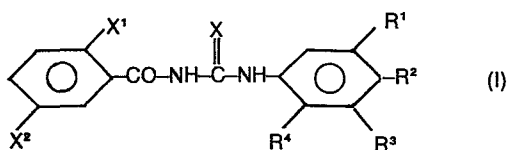
Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: **BAYER AG**, Zentralbereich Patente, Marken
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

Erfinder: **Sirrenberg, Wilhelm, Dr.**, Wuppertaler
Strasse 21, D-4322 Sprockhoevel (DE)
Erfinder: **Klauke, Erich, Dr.**, Eichendorffweg 8,
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: **Hammann, Ingeborg, Dr.**, Lutherstrasse 22,
D-4330 Mülheim/Ruhr (DE)

2,5-Dihalogenbenzoyl-(thio)harnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingbekämpfungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2,5-Dihalogenbenzoyl(thio)harnstoffe der Formel



in welcher

X für Schwefel oder Sauerstoff steht,
X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Fluor,
Chlor, Brom oder Jod stehen,

R¹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituier-
te Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy und Alkylthio
steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für ge-
gebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkyl-
thio, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-
carbonyl, Alkoxy-carbonylalkyl oder Alkoxy-carbonylalkylthio
steht,

R¹ und R² gemeinsam für einen gegebenenfalls sub-
stituierten Alkylendioxy-Rest stehen,

R³ für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenen-
falls substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxy-Rest steht,
und

R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls
substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkylthio oder Alk-
oxy steht, wobei die Fälle ausgenommen werden, in wel-
chen X für Sauerstoff, X¹ und X² für Chlor stehen und a) R¹
für Chlor, R² für OCF₂CHFCl, und R³ und R⁴ für Wasserstoffe
stehen, oder b) R¹ für Chlor, R² für OCF₃ und R³ und R⁴ für
Wasserstoff stehen, oder c) R² für OCF₃ und R¹, R³ und R⁴
für Wasserstoff stehen, und ihre Verwendung als Schäd-
lingbekämpfungsmittel.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

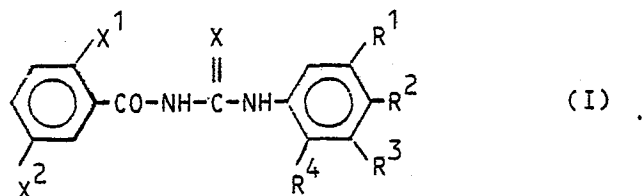
Patente, Marken und Lizenzen S/Kü
Ib

2,5-Dihalogenbenzoyl-(thio)harnstoffe, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlings-
bekämpfungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 2,5-Dihalogenbenzoyl-(thio)harnstoffe, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide.

- 5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Benzoylharnstoffe, wie z.B. 1-(2,6-Dichlor-benzoyl)-3-(4-chlorphenyl)-harnstoff und 1-(2,6-Dichlor-benzoyl)-3-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, insektizide Eigenschaften besitzen, (vergleiche z.B. DE-AS 2 123 236 sowie die entsprechende
10 US-PS 3 933 908 sowie US-PS 4 139 636), wobei die 2- und 2,6-substituierten Benzylharnstoffe und -thioharnstoffe als besonders insektizid wirksam beschrieben werden.

Es wurden die neuen 2,5-Dihalogenbenzoyl-(thio)harnstoffe der Formel (I)



gefunden,

5 in welcher

X für Schwefel oder Sauerstoff steht,

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor,
Brom oder Jod stehen,

10 R¹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substitu-
ierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy und Alkylthio
steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für gegebe-
nenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Al-
kylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl,
15 Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbon-
ylalkylthio steht,

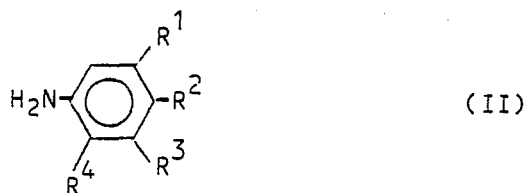
R¹ und R² gemeinsam für einen gegebenenfalls substituierten Al-
kylendioxy-Rest oder für -CF₂-O-CF₂-O- stehen,

20 R³ für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls
substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxy-Rest steht,
und

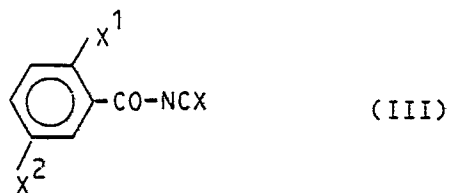
- 5 R^4 für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkylthio oder Alkoxy steht, wobei die Fälle ausgenommen werden, in welchen X für Sauerstoff, X^1 und X^2 für Chlor stehen und a) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_2CH_2Cl und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder b) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_3 und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder c) R^2 für OCF_3 und R^1 , R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen.
- 10 Diese neuen Verbindungen weisen starke biologische, insbesondere insektizide Eigenschaften aus, die ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide ermöglichen.

- 15 Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen 2,5-Dihalogenbenzoyl-harnstoffe der Formel (I) erhalten werden, indem man

a) substituierte Aniline der Formel (II)



- in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
- 20 mit Benzoyl(-iso(thio)cyanaten der Formel (III)

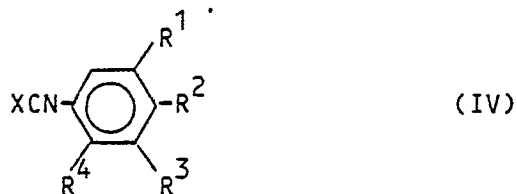


in welcher

X , X^1 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt oder

5 b) substituierte Phenyl-iso(thio)cyanate der Formel (IV)

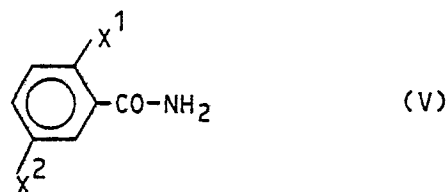


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Benzoesäureamiden der Formel (V)

10



in welcher

X^1 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5 Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl R^1 , R^2 , R^3 und R^4 steht geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, sec- und tert.-Butyl genannt,

10 Als gegebenenfalls substituiertes Alkoxy R^1 , R^2 , R^3 und R^4 steht geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy und n-, i-, sec- und tert.-Butoxy genannt.

15 Als gegebenenfalls substituiertes Alkylthio R^1 , R^2 , R^4 und Alkylsulfonyl R^2 steht geradkettiges oder verzweigtes Alkylthio oder Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio, n-, i-, sec-, tert.-Butylthio, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- und i-Propylsulfonyl, n-, i-, sec- und tert.-Butylsulfonyl genannt.

20 Gegebenenfalls substituiertes Aryloxy R^2 und R^3 enthält vorzugsweise 6 oder 10 Kohlenstoffatome im Arylteil, wobei Phenyloxy, Naphthyloxy, vorzugsweise Phenyloxy genannt seien.

Gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbonylalkylthio R^2 entspricht in seinem Alkylteil dem Alkylrest R^2 , in seinem Alkoxyteil dem Alkoxyrest R^2 und in seinem Alkylthioteil dem Alkylthiorest R^2 .

25 Gegebenenfalls substituiertes Alkylendioxy in der Definition von R^1 und R^2 enthält vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome.

Halogen bedeutet (wo nicht anders erläutert) Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom.

Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiert sein.

5 Als Substituenten kommen hierbei vorzugsweise in Frage: Halogen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor und Brom stehen; Cyano, Nitro, Phenyl, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylthioalkyl und Alkylsulfonyl-
10 oxy mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy und/oder Halogenalkylthio mit vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome vorzugsweise Fluor,
15 Chlor oder Brom, insbesondere Fluor, stehen, wie Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio; und Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

X steht bevorzugt für Sauerstoff.

20 X^1 steht vorzugsweise für Chlor und X^2 steht vorzugsweise für Fluor.

Die neuen Verbindungen der Formel (I) verfügen über Eigenschaften, die ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel ermöglichen, insbesondere zeichnen sie sich durch eine hervorragende insektizide Wirksamkeit aus.
25

Die Erfindung betrifft vorzugsweise neue Verbindungen der Formel (I), in welcher

x für Schwefel oder Sauerstoff steht,

5 x^1 und x^2 gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor oder Brom stehen, wobei x^1 vorzugsweise für Chlor und x^2 vorzugsweise für Fluor steht,

R^1 für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest aus der Reihe C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy und C_1-C_6 -Alkylthio steht,

10 R^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen oder für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest aus der Reihe C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylcarbonyl, C_1-C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1-C_6 -Alkoxycarbonylalkyl, C_1-C_6 -Alkoxycarbonylalkylthio
15 oder für einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, Phenyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Alkylthioalkyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyloxy und/oder C_1-C_6 -Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyloxy steht, oder

20 R^1 und R^2 gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkylen-dioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder für $-CF_2-O-CF_2-O-$ stehen,

R^3 für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_6 -Alkoxy- oder Phenyloxy-Rest steht, und
25

R^4 für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituierte Reste aus der Reihe C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio oder C_1-C_6 -Alkoxy steht, wobei die Fälle

ausgenommen werden, in welcher X für Sauerstoff,
 X^1 und X^2 für Chlor stehen und a) R^1 für Chlor,
 R^2 für OCF_2CHFCI und R^3 und R^4 für Wasserstoff
 stehen, oder b) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_3 und
 5 R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder c) R^2 für
 OCF_3 und R^1 , R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen,

wobei Halogen jeweils für Fluor, Chlor, Brom und/oder
 Jod, vorzugsweise für Fluor, Chlor und/oder Brom steht.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I),
 10 in welcher

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Fluor,
 Chlor oder Brom stehen, wobei X^1 vorzugsweise für
 Chlor und X^2 vorzugsweise für Fluor steht,
 15 R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,
 R^2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Cyano, Nitro,
 Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl- i-Butyl,
 sec. Butyl, tert. Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl,
 1,1-Difluorethyl, 1,1,2,2,2-Pentafluorethyl, Trifluor-
 20 methoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Chlor-
 1,1,2-trifluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy,
 2,2-Dichlor-1,1-difluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-
 propoxy, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Chlor-
 difluormethylthio, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethylthio,
 25 Methoxycarbonyldifluormethylthio, 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-
 propylthio, Trifluormethylsulfonyl, Methoxy-, Ethoxy-,
 n-Propoxy-, i-Propoxy-, n-Butoxy-, i-Butoxy-, sec-But-

oxy- und tert. Butoxycarbonyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenyl oxy steht, oder

5 R¹ und R² gemeinsam für Difluormethylenedioxy, für -CF₂-O-CF₂-O- oder für Ethylendioxy stehen, welches durch 3 oder 4 Fluoratome oder durch 3 Fluoratome und 1 Chloratom substituiert ist,

R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht, und

10 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Trifluormethoxy und Trifluormethylthio steht, wobei die Fälle ausgenommen werden, in welcher X für Sauerstoff, X¹ und X² für Chlor stehen und a) R¹ für Chlor, R² für OCF₂CHFCl und R³ und R⁴ für Wasserstoff stehen, oder b) R¹ für Chlor, R² für OCF₃ und R³ und R⁴ für Wasserstoff stehen, oder c) R² für OCF₃ und R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff stehen.

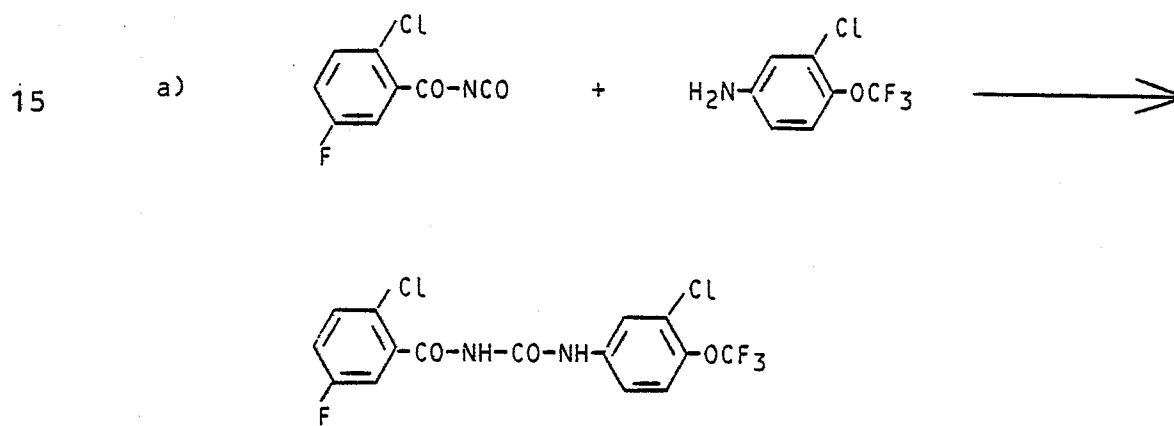
20 Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I),

in welcher

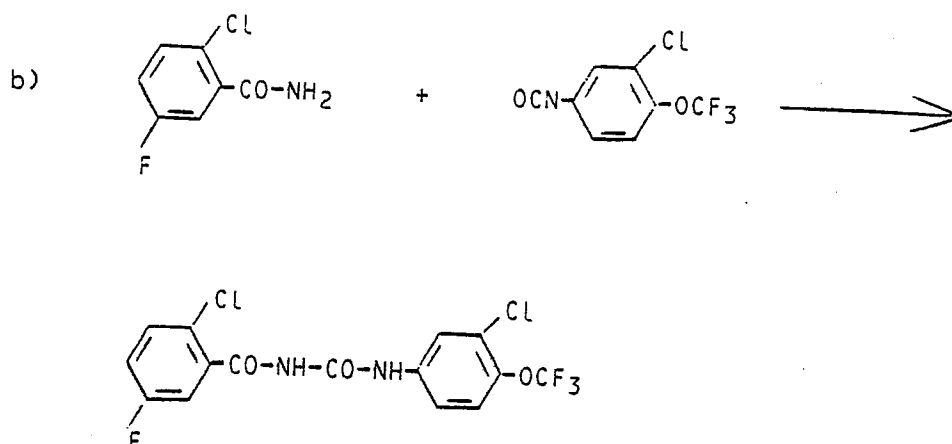
25 X¹ für Chlor steht,
X² für Fluor steht,
X für Sauerstoff steht,

- R^1 für Wasserstoff oder Chlor steht,
 R^2 für Wasserstoff, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Di-
 fluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Chlortrifluorethoxy,
 n-Pentafluorpropoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluor-
 methylthio, tert.Butoxycarbonyl, 4-Nitrophenoxy,
 4-Cyanophenoxy und 4-Trifluormethylphenoxy steht, oder
 R^1 und R^2 gemeinsam für Chlortrifluorethylendioxy oder für
 $-CF_2-O-CF_2-O-$ stehen,
 R^3 für Wasserstoff oder Chlor steht, und
 R^4 für Wasserstoff steht.

Verwendet man nach Verfahrenvariante (a) 3-Chlor-4-tri-
 fluor-methoxyanilin und 2-Chlor-5-fluor-benzoylisocyanat
 als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch
 das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Verwendet man nach Verfahrenvariante (b) 3-Chlor-4-tri-
 fluormethoxy-phenylisocyanat und 2-Chlor-5-fluor-benzamid
 als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das
 folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (II) seien genannt :

5 4-Trifluormethoxy-, 3,4-Chlortrifluorethylendioxy-, 4-Trifluor-
methylthio-, 3-Chlor-4-chlordifluormethylthio-, 3-Chlor-4-chlor-
trifluorethoxy-, 4-Chlor-, 4-Trifluormethyl-, 3,4-Dichlor-,
4-Pentafluorpropoxy-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-, 4-n-Propyl-, 4-i-Prop-
yl-, 4-n-Butyl-, 4-i-Butyl-, 4-sec. Butyl-, 4-tert. Butyl-,
3,5-Dichlor-, 4-Chlordifluormethoxy-, 3-Chlor-4-trifluormethoxy-,
10 4-Chlortrifluorethoxy-, 3-Chlor-4-trifluormethylthio-, 4-Brom-,
2-Brom-, 3-Chlor-4-nitrophenoxy-, 3,5-Dichlor-4-(4-nitrophenoxy)-,
3,4,6-Trichlor-, 2-Chlor-, 3-Chlor-4-trifluormethyl-, 2-Trifluor-
methoxy-, 3,5-Dichlor-4-(4-cyanophenoxy)-, 3,5-Dichlor-4-(4-tri-
fluormethylphenoxy)-, 3,5-Dichlor-4-(2-chlor-4-trifluormethyl-
15 phenoxy)- und 4-Fluor-anilin.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten
Aniline der Formel (II) sind bekannt und nach literatur-
bekannten Verfahren und Methoden herstellbar (vergleiche
z.B. DE-OS 2 601 780, DE-OS 2 801 316, DE-OS 2 837 524,
20 DE-OS 2 843 851 und DE-OS 3 023 328).

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (III) seien genannt :

2-Chlor-5-fluor-benzoylisocyanat bzw. -benzoyl-isothiocyanat
und 2-Brom-5-fluor-benzoylisocyanat bzw. -benzoyl-isothiocyanat.

Die Ausgangsverbindungen der Formel (III) sind bekannt.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (IV) seien genannt :

- 5 4-Trifluormethoxy-, 4-Trifluormethyl-, 4-Trifluormethylthio-,
3-Chlor-4-trifluormethoxy-, 3-Chlor-4-trifluormethyl-, 3-Chlor-4-
trifluormethylthio-, 3,4-Chlortrifluorethyldioxy-, 3-Chlor-4-
chlordifluormethylthio-, 3-Chlor-4-chlortrifluorethoxy-, 4-Chlor-,
2-Chlor-, 3,4-Dichlor-, 4-Pentafluorpropoxy-, 4-Methyl-, 4-Ethyl-,
10 4-n-Propyl-, 4-i-Propyl-, 4-n-Butyl-, 4-i-Butyl-, 4-sec.Butyl-,
4-tert.Butyl-, 3,5-Dichlor-, 4-Chlordifluormethoxy-, 3-Chlor-4-
trifluormethoxy-, 4-Chlortrifluorethoxy-, 3-Chlor-4-trifluormethyl-
thio-, 2-Brom-, 4-Brom-, 3-Chlor-4-nitrophenoxy-, 3,5-Dichlor-4-(4-
nitrophenoxy)-, 3,4,6-Trichlor-, 2-Trifluormethoxy-, 3,5-Dichlor-
15 4-(4-cyanophenoxy)-, 3,5-Dichlor-4-(4-trifluormethylphenoxy)-,
3,5-Dichlor-4-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)- und 4-Fluor-
phenyl-iso(thio)cyanat.

- 20 Die Verbindungen der Formel IV sind bekannt oder können
nach allgemein bekannten Verfahren und Methoden herge-
stellt werden.

Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (V) seien genannt :

2-Chlor-5-fluor-benzoesäureamid und 2-Brom-5-fluor-benzoesäure-
amid.

- 25 Die Verbindungen der Formel (V) sind bekannt oder können nach
bekannten Methoden hergestellt werden (vergl. z.B. J.Am.Chem. Soc.
81, 94 (1959)).

Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether, wie Diethyl- und Dibutylether, Glycoldimethylether und Diglycoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethyl-, Methylisopropyl- und Methylisobutylketon, Ester, wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile, wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide, wie z.B. Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Tetramethylensulfon.

Als Katalysatoren können für die Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (b) vorzugsweise tertiäre Amine, wie Triethylamin und 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan, sowie organische Zinn-Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei der Verfahrensvariante a) zwischen 20 und 180°C, vorzugsweise zwischen 60 und 120°C und bei den Verfahrensvarianten b) zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise zwischen 60 und 190°C. Die erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

5 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten werden die Ausgangsstoffe gewöhnlich in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Überschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente bringt keine wesentlichen Vorteile.

10 Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschieht nach üblichen Methoden z.B. durch Absaugen des angefallenen Produktes oder durch Herauslösen von unerwünschten Nebenprodukten aus dem Reaktionsgemisch. Zur Charakterisierung dient der Schmelzpunkt.

15 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, die in der Landwirtschaft, im Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
25 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- 5 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella ger-*
manica, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta*
migratoria migratorioides, *Melanoplus differentialis*,
Schistocerca gregaria.
- Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*,
Pemphigus spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus*
10 spp., *Linognathus* spp.
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp.,
Damalinae spp.
Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips*
femoralis, *Thrips tabaci*.
- 15 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp.,
Dysdercus intermedius, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus, *Triatoma* spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*,
Bemisia tabaci, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*,
20 *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis*
fabae, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus*
arundinis, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*,
Rhopalosiphum padi, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*,
Nephotettix cincticeps, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*,
25 *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella*
aurantii, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora*
gossypiella, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*,
Lithocolletis blancardella, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*
30 *maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*,
Lymantria spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis*

- citrella, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp. *Earias*
insulana, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra*
brassicae, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera*
spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris*
5 spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*,
Galleria mellonella, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura*
fumiferana, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Tineola*
bisseliella, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*.
Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Arobium punctatum*,
10 *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides*
obtectus, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa*
decemlineata, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp.,
Psylliodes chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria*
spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus*
15 spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp.,
Trogoderma spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus*
spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*,
Gibbium psylloides, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*,
20 *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*,
Amphimallon solstitialis, *Costelytra zealandica*.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hop-*
locampa spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles*
25 spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp.,
Fannia spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp.,
Chrysomyia spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp.,
Hyppobosca spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp.,
Tabanus spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella*
30 frit, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,
Dacus oleae, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*,
Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*,
Latrodectus mactans.

- 5 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp.,
Ornithodoros spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*,
Phyllocoptruta oleivora, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp.,
Amblyomma spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes*
spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp.,
10 *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

- Die neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen
übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspen-
sionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole,
Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,
15 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüll-
massen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brenn-
sätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie
ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt,
20 z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln,
also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden ver-
flüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenen-
falls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln,
also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder
25 schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von
Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungs-
mittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als
flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:

stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylarylpolyglykol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

Auch der Formel I entsprechende Verbindungen mit Anilin-Resten, wie sie in den Verbindungen enthalten sind, welche in DE-AS 1 123 236 und 3 041 957; EP-OS 6184, 7687, 8768, 13 414, 14 674, 14 675, 14 676, 16 729, 23 884, 25 363, 30 518, 31 974, 33 231, 35 084, 38 776, 40 179, 44 278 und 44 410 sowie JP-PS 55 011 537, 56 015 272 und 56 092 857 beschrieben wurden, weisen als 2,5-Dihalogenbenzoyl(thio)harnstoff-Derivate eine insektizide Wirksamkeit auf.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige und latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

- 5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten
- 15 Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.
- 20

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.
- 25

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten (mit Kalk gestrichenen) Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht auf diesen Gebieten in bekannter Weise, wie durch äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch orale Anwendung beispielsweise über das Futter oder Trinkwasser in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten.

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe sei anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel A

Plutella-Test

Lösungsmittel : 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 10 Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden. (Kontrolle)

- 20 Bei diesem Test zeigten z.B. bei einer Konzentration von 0,001 % nach 7 Tagen beispielsweise die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (4), (6), (7), (9), (14), (16), (24), (27), (30), (32), (33), (36), (38), (39), (40), (42), (47) und (50) einen Abtötungsgrad von 100 %.

Beispiel B

Laphygma - Test

Lösungsmittel : 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoläther

- 5 Zur Herstellung einer Zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

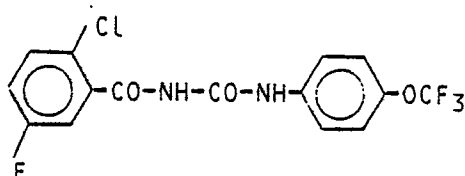
- 10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Laphygma frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % (Kontrolle) bedeutet, daß keine Raupen getötet wurden.

- 20 Bei diesem Test zeigte z.B. bei einer Wirkstoffkonzentration von 0,001 % nach 7 Tagen beispielsweise die Verbindungen der Herstellungsbeispiele (1), (2) und (9) einen Abtötungsgrad von 100 %.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden:

Beispiel 1



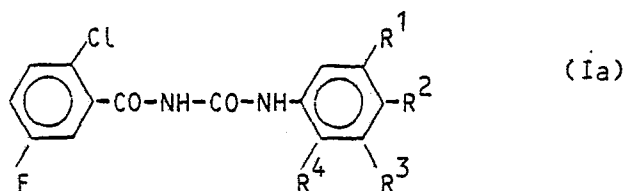
5 (Verfahrensvariante a)

Zu 2,66 g (0,015 Mol) 4-Trifluormethoxyanilin in 30 ml trockenem Toluol fügt man unter Feuchtigkeitsausschuß bei 60°C 2,99 g (0,015 Mol) 2-Chlor-5-fluor-benzoylisocyanat. Der Ansatz wird eine Stunde bei 80°C gerührt und auf 20 - 25°C abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 5,6 g (100 % der Theorie) 1-(2-Chlor-5-fluor-benzoyl)-3-(4-trifluormethoxyphenyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 199°C.

(Verfahrensvariante b)

15 Zu 3,48 g (0,02 Mol) 2-Chlor-5-fluorbenzamid in 100 ml trockenem Toluol fügt man bei 100°C unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 4,06 g (0,02 Mol) 4-Trifluormethoxy-phenylisocyanat in 10 ml trockenem Toluol. Der Ansatz wird 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit Methanol nachgewaschen. Man erhält 6,2 g (82,5 % der Theorie) 1-(2-Chlor-5-fluor-benzoyl)-3-(4-trifluormethoxyphenyl)-harnstoff vom Schmelzpunkt 199°C. Die Verbindung ist mit der nach Verfahrensvariante (a) hergestellten Verbindung identisch.

Analog Beispiel 1 bzw. Verfahrensvarianten (a) und (b) können die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (Ia) hergestellt werden:



5 Tabelle 1 :

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmelzpunkt/(°C)
2	H	CF ₃	H	H	225
3	H	Cl	H	H	206
10 4	H	SCF ₃	H	H	176
5	H	tert.-C ₄ H ₉	H	H	193
6	H	COOC ₄ H ₉ -tert.	H	H	185
7	Cl	COOC ₄ H ₉ -tert.	H	H	207
8	H	OCHF ₂	H	H	175
15 9	Cl		Cl	H	212

Tabelle 1 (Fortsetzung)

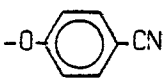
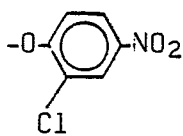
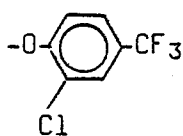
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. °C
10	H	O-CF ₂ -CHCl ₂	H	H	173
11	Cl	Cl	H	H	203
12	H	Br	H	H	200
13	H	F	H	H	184
14	Cl	H	Cl	H	169
15	H	NO ₂	H	H	226
16	Cl		Cl	H	217
17	CF ₃	H	CF ₃	H	138
18	-O-CH ₂ -CF ₂ -O-		H	H	183
19	CF ₃	H	H	CF ₃	114
20	CF ₃	CF ₃	H	H	164
21	CF ₃	H	H	H	166
22	CF ₃	OCH ₃	H	H	191
23	CF ₃	Cl	H	H	173
24	Cl		Cl	H	213
25	CF ₃	F	H	H	159
26	H		H	H	156
27	H	SO ₂ CF ₃	H	H	202

Tabelle 1 (Fortsetzung)

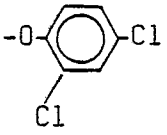
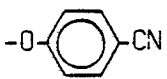
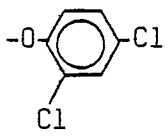
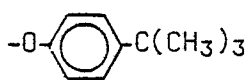
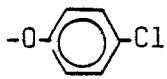
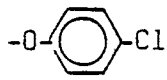
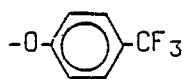
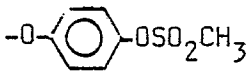
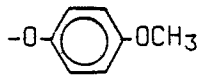
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. °C
28	H		H	H	187
29	H		Cl	H	202
30	H		Cl	H	142
31	Cl		Cl	H	190
32	CH ₃		CH ₃	H	177
33	CH ₃		Cl	H	180
34	H		H	H	172
35	CF ₃	SCH ₃	H	H	157
36	Cl	SCF ₂ Cl	H	H	144
37	Cl	SCF ₃	H	H	173
38	Cl	-OCF ₂ -CHFCl	H	H	168
39	H	-OCF ₂ -CHF-CF ₃	H	H	177
40	H	OCF ₂ Cl	H	H	191
41	SCF ₃	H	H	H	137
42		-O-CFCl-CF ₂ -O-	H	H	172
43	Cl		Cl	H	197
44	Cl		Cl	H	209

Tabelle 1 (Fortsetzung)

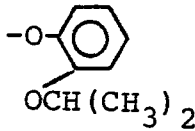
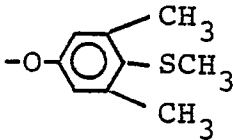
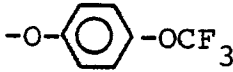
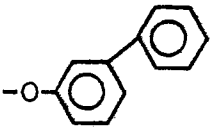
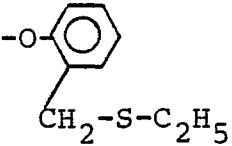
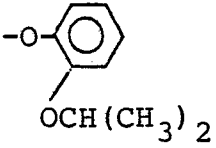
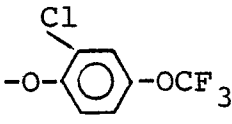
Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. °C
45	H	H	H	OCF ₃	125
46		-O-CF ₂ -O-	H	Cl	206
47		-O-CHF-CF ₂ -O-	H	H	194
48		-O-CF ₂ -O-	H	H	189
49	OCHF ₂	OCHF ₂	H	H	177
50	Cl	OCF ₂ -CHF ₂	H	H	171
51	Cl		Cl	H	146
52	Cl		Cl	H	234
53	Cl		Cl	H	187
54	Cl	-CO-OCH ₂ CF ₃	H	H	159
55	Cl		Cl	H	170
56	H	-CO-OCH ₂ CF ₃	H	H	175
57	CF ₃	-OCHF ₂	H	H	151
58	H	-OCF ₂ CHFC1	H	H	190

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beisp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. °C
59	H	-CF ₃	H	Cl	203
60	Cl		Cl	H	192
61	Cl		H	H	132
62	Cl		Cl	H	169
63		-CF ₂ -O-CF ₂ -O	H	H	184

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen der Formel V kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

5 In einem 5l-Rührkessel mit Kühler (-10°C) werden 1,8l wasserfreie Flußsäure vorgelegt, bei -5° bis 0°C werden dann portionsweise 726 g, 2-Chlor-5-amino-benzoesäure eingetragen, anschließend trägt man bei 0 - 5°C 480 g NaNO_2 ebenfalls portionsweise ein, läßt 30 Min. nachrühren und gibt dann 800 ml DMSO hinzu. Man läßt bei 10 80 - 85°C bis zum Ende der N_2 -Abspaltung ausreagieren. Der Ansatz wird abgekühlt und auf ca. 5 kg Eis gegossen, abgesaugt, der Filtrerrückstand alkalisch gelöst, filtriert und mit HCl wieder ausgefällt, abgesaugt, der Filtrerrückstand nochmals in CH_2Cl_2 gelöst (um vom restlichen NaF zu befreien), filtriert und wieder eingeengt.

15 Ausbeute: 463 g Fp: 145 - 6°C

In vorgelegtes überschüssiges Thionylchlorid werden 350 g obiger Säure eingetragen. Nach Ende der Zugabe und der HCl-Entwicklung wird bis ca. 100°C geheizt und nach Beendigung der Reaktion durch Destillation aufgearbeitet.

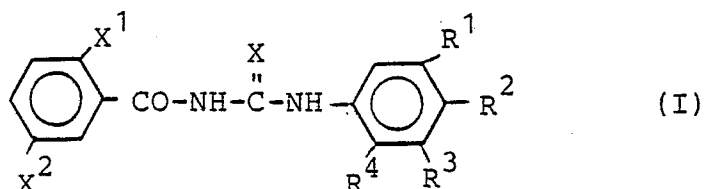
20

Ausbeute: 317 g Siedepunkt 103°C/24 mbar n_D^{20} : 1.5487

Durch Umsetzung mit überschüssiger ca. 12,5 % NH_3 -Lösung erhält man nach Filtration 258 g 2-Chlor-5-fluor-benzamid Fp: 138°C.

Patentansprüche

1. 2,5-Dihalogenbenzoyl-(thio)harnstoffe der Formel (I)



in welcher

5 X für Schwefel oder Sauerstoff steht,

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für
Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen,

10 R¹ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substitu-
ierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy und Alkylthio
steht,

R² für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für gegeb-
enenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Al-
kylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl,
Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbon-
ylalkylthio steht,

R¹ und R² gemeinsam für einen gegebenenfalls substituierten Al-
kylendioxy-Rest oder für -CF₂-O-CF₂-O- stehen,

20 R³ für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls
substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxy-Rest steht,
und

5 R^4 für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls
substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkyl-
thio oder Alkoxy steht wobei die Fälle ausge-
nommen werden, in welchen X für Sauerstoff,
X¹ und X² für Chlor stehen und a) R¹ für Chlor,
R² für OCF₂CHFCI und R³ und R⁴ für Wasserstoff
stehen, oder b) R¹ für Chlor, R² für OCF₃ und
R³ und R⁴ für Wasserstoff stehen, oder c) R²
10 für OCF₃ und R¹, R³ und R⁴ für Wasserstoff
stehen.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei

X für Schwefel oder Sauerstoff steht,

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für
Fluor, Chlor oder Brom stehen,

15 R^1 für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls
durch Halogen substituierten Rest aus der Reihe C₁-C₆-
Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₆-Alkylthio steht,

20 R^2 für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen oder für einen ge-
gebenenfalls durch Halogen substituierten Rest aus der
Reihe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-
carbonyl, C₁-C₆-Alkoxy-carbonylalkyl, C₁-C₆-Alkoxy-
carbonylalkylthio oder für einen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro,
25 Phenyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethyl-
thio, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-
Alkylthioalkyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyloxy und/oder C₁-C₆-
Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyloxy steht, oder

R^1 und R^2 gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Alkylen-dioxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder für $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{O}-$ stehen,

R^3 für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls durch Halogen substituierten C_1-C_6 -Alkyl-, C_1-C_6 -Alkoxy- oder Phenyloxy-Rest steht, und

R^4 für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituierte Reste aus der Reihe C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkylthio oder C_1-C_6 -Alkoxy steht, wobei die Fälle ausgenommen werden, in welchen X für Sauerstoff, X^1 und X^2 für Chlor stehen und a) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_2CHClF und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder b) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_3 und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder c) R^2 für OCF_3 und R^1 , R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X^1 und X^2 gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor oder Brom stehen,

R^1 für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht,

R^2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Difluormethyl,

- 5 1,1-Difluorethyl, 1,1,2,2,2-Pentafluorethyl, Trifluor-
methoxy, Difluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Chlor-
1,1,2-trifluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy,
2,2-Dichlor-1,1-difluorethoxy, 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-
propoxy, Trifluormethylthio, Difluormethylthio, Chlor-
difluormethylthio, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethylthio,
Methoxycarbonyldifluormethylthio, 1,1,2,3,3,3-Hexafluor-
propylthio, Trifluormethylsulfonyl, Methoxy-, Ethoxy-,
n-Propoxy-, i-Propoxy-, n-Butoxy-, i-Butoxy-, sec-But-
oxy- und tert.Butoxycarbonyl oder für gegebenenfalls
10 durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Halogenalkyl oder
C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiertes Phenoxy steht,
oder
- 15 R¹ und R² gemeinsam für Difluormethylenedioxy, für -CF₂-O-CF₂-O-
oder für Ethylendioxy, welches durch 3 oder 4 Fluor-
atome oder durch 3 Fluoratome und 1 Chloratom
substituiert ist, stehen,
- R³ für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom
steht, und
- 20 R⁴ für Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluor-
methyl, Trifluormethoxy und Trifluormethyl-
thio steht, wobei die Fälle ausgenommen
werden, in welchen X für Sauerstoff, X¹
und X² für Chlor stehen und a) R¹ für
25 Chlor, R² für OCF₂CHFCl und R³ und R⁴ für
Wasserstoff stehen, oder b) R¹ für Chlor,
R² für OCF₃ und R³ und R⁴ für Wasserstoff
stehen, oder c) R² für OCF₃ und R¹, R³ und
R⁴ für Wasserstoff stehen.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 1, wobei

X für Sauerstoff steht,

X¹ für Chlor steht,

X² für Fluor steht,

R¹ für Wasserstoff oder Chlor steht,

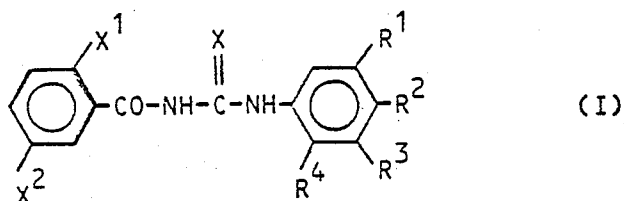
R² für Wasserstoff, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Di-
fluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Chlortrifluorethoxy,
n-Pentafluorpropoxy, Trifluormethylthio, Chlordifluor-
methylthio, tert.Butoxycarbonyl, 4-Nitrophenoxy,
4-Cyanophenoxy und 4-Trifluormethylphenoxy steht, oder

R¹ und R² gemeinsam für Chlortrifluorethylendioxy oder für
-CF₂-O-CF₂-O- stehen,

R³ für Wasserstoff oder Chlor steht, und

R⁴ für Wasserstoff steht.

5. Verfahren zur Herstellung von 2,5-Dihalogenbenzoyl-
(thio)harnstoffen der Formel (I)



in welcher

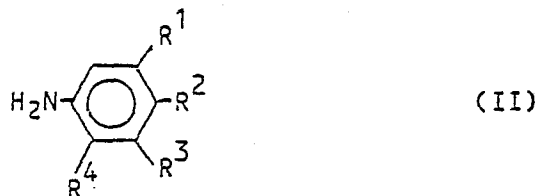
X für Schwefel oder Sauerstoff steht,

X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Fluor, Chlor,
Brom oder Jod stehen,

- 5 R^1 für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkoxy und Alkylthio steht,
- 5 R^2 für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro oder für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkoxy, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxycarbonylalkyl oder Alkoxycarbonylalkylthio steht,
- 10 R^1 und R^2 gemeinsam für einen gegebenenfalls substituierten Alkylendioxy-Rest oder für $-CF_2-O-CF_2-O-$ stehen,
- 10 R^3 für Wasserstoff, Halogen oder für einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxy-Rest steht, und
- 15 R^4 für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Alkyl, Alkylthio oder Alkoxy steht wobei die Fälle ausgenommen werden, in welchen X für Sauerstoff, X^1 und X^2 für Chlor stehen und a) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_2CHFCl und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder b) R^1 für Chlor, R^2 für OCF_3 und R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen, oder c) R^2 für OCF_3 und R^1 , R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen,
- 20

dadurch gekennzeichnet, daß man

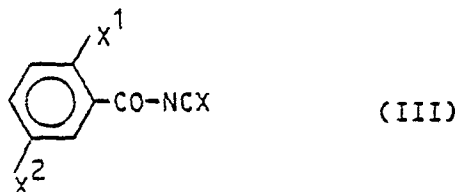
a) substituierte Aniline der Formel (II)



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 mit Benzoyl-iso(thio)cyanaten der Formel (III)

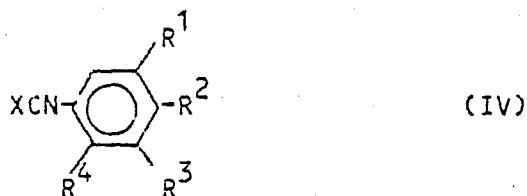


in welcher

X , X^1 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt oder

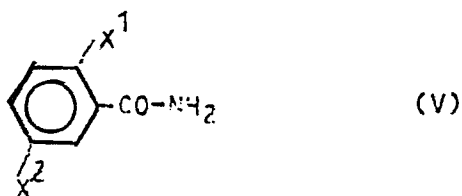
10 b) substituierte Phenyl-iso(thio)cyanate der Formel (IV)



in welcher

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und " die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Benzoesäureamiden der Formel (V)



in welcher

- 5 X^1 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls
Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch
einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der
10 Formel I.
7. Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Be-
kämpfung von Schädlingen, insbesondere Insekten.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch
gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I
15 auf die Schädlinge, vorzugsweise Insekten oder
ihren Lebensraum einwirken läßt.
9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel I mit Streckmitteln und/oder
20 oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0093977
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 4197

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X,D	EP-A-0 008 768 (BASF AG) * Beispiele 5, 21, 26, 70 *	1,2,5	C 07 C 127/22 C 07 C 149/34 A 01 N 47/34 C 07 D 319/20 C 07 C 147/06
A,D	DE-A-2 601 780 (BAYER AG) * Beispiele 26, 37, 67, 68 *	1,2,5	C 07 C 143/02 C 07 D 317/46 C 07 C 149/32 C 07 D 319/08 C 07 C 157/12
A,D	DE-A-2 801 316 (BAYER AG) * Anspruch 1 *		
A	EP-A-0 008 435 (BAYER AG) * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 07 C 127/22 C 07 C 157/12
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 05-08-1983	Prüfer BREW C.H.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			